PCT WELTORGANISATION FOR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Bûro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/47719 (51) Internationale Patentklassifikation 6: A1 C11D 7/26, A61K 7/075 (43) Internationales 18. Dezember 1997 (18.12.97) Veröffentlichungsdatum: (81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, JP, KR, NO, NZ, US. PCT/EP97/02825 (21) Internationales Aktenzeichen: europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 30. Mai 1997 (30.05.97) (22) Internationales Anmeldedatum: Veröffentlicht (30) Prioritätsdaten: Mit internationalem Recherchenbericht. DE 7. Juni 1996 (07.06.96) 196 22 967.7 Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL eintreffen. KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ANSMANN, Achim [DE/DE]; Kirchberg 25, D-40699 Erkrath (DE). KAWA, Rolf [DE/DE]; Fontanestrasse 28, D-40789 Monheim (DE).

- (54) Title: AQUEOUS NACREOUS LUSTRE CONCENTRATES
- (54) Bezeichnung: WÄSSRIGE PERLGLANZKONZENTRATE

(57) Abstract

The proposal is for novel aqueous nacreous lustre concentrates containing, in relation to the non-aqueous proportion, (a) 1 to 99.1 wt.% of ring-opening products of olefine epoxides with 12 to 2 2 carbon atoms with fatty alcohols with 12 to 22 carbon atoms, water and/or polyols with 2 to 15 carbon atoms and 2 to 10 hydroxyl groups, (b) 0.1 to 90 wt.% anionic, non-ionic, cationic, ampholytic and/or zwitterionic emulsifiers and (c) 0 to 40 wt.% polyols, provided that the quantities add up to 100 wt.%.

(57) Zusammenfassung

Es werden neue wäßrige Periglanzkonzentrate vorgeschlagen, enthaltend - bezogen auf den nicht-wäßrigen Anteil - (a) 1 bis 99,1 Gew.-% Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, Wasser und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen, (b) 0,1 bis 90 Gew.-% anionische, nichtionische, kationische, ampholytische und/oder zwitterionische Emulgatoren sowie (c) 0 bis 40 Gew.-% Polyole, mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albenien	ES	Spanien	LS	Lesotho	81	Slowenien
AM	Armenien	П	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österveich	FR	Prankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal .
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GB	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadachikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkci
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobeso
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Manretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	П	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Uabekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL.	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Koba	KZ	Katachstan	RO	Rumanien		
CZ	Tachechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DB	Deutschland	П	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dânemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

PCT/EP97/02825

Wäßrige Periglanzkonzentrate

Gebiet der Erfindung

WO 97/47719

Die Erfindung betrifft wäßrige Perlglanzkonzentrate mit einem Gehalt an Ringöffnungsprodukten von Olefinepoxiden mit Fettalkoholen oder Polyolen, Emulgatoren und gegebenenfalls Polyolen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, ein weiteres Verfahren zur Herstellung von perlglänzenden oberflächenaktiven Zubereitungen unter Verwendung der Konzentrate sowie die Verwendung der Ringöffnungsprodukte als Perlglanzwachse.

Stand der Technik

Der weich schimmernde Glanz von Perlen hat auf den Menschen schon seit Jahrtausenden eine besondere Faszination ausgeübt. Es ist daher kein Wunder, daß die Hersteller von kosmetischen Zubereitungen versuchen, ihren Produkten ein attraktives, wertvolles und gehaltvolles Erscheinungsbild zu verleihen. Der erste seit dem Mittelalter in der Kosmetik eingesetzte Perlglanz war eine perlglänzende Paste aus natürtichen Fischschuppen. Zu Anfang dieses Jahrhunderts entdeckte man, daß Wismutoxidchloride ebenfalls in der Lage sind, Perlglanz zu erzeugen. Für die moderne Kosmetik sind hingegen Perlglanzwachse, insbesondere vom Typ der Glycolmono- und -difettsäureester von Bedeutung, die überwiegend zur Erzeugung von Perlglanz in Haarshampoos und Duschgelen eingesetzt werden. Eine Übersicht zu modernen, perlglänzenden Formulierungen findet sich von A.Ansmann und R.Kawa in Parf.Kosm. 75, 578 (1994).

Der Stand der Technik kennt eine Vielzahl von Formulierungen, die oberflächenaktiven Mitteln den gewünschten Perlglanz verleihen. So sind beispielsweise aus den beiden Deutschen Patentanmeldungen DE-A1 38 43 572 und DE-A1 41 03 551 (Henkel) Perlglanzkonzentrate in Form fließfähiger wäßriger Dispersionen bekannt, die 15 bis 40 Gew.-% perlglänzender Komponenten, 5 bis 55 Gew.-% Emulgatoren und 0,1 bis 5 bzw. 15 bis 40 Gew.-% Polyole enthalten. Bei den Perlglanzwachsen handelt es sich um acytierte Polyalkylenglycole, Monoalkanolamide, lineare, gesättigte Fettsäuren oder Ketosulfone. In den beiden Europäischen Patentschriften EP-B1 0 181 773 und EP-B1 0 285 389 (Procter &

Gamble) werden Shampoozusammensetzungen vorgeschlagen, die Tenside, nicht-flüchtige Silicone und Perlglanzwachse enthalten. Gegenstand der Europäischen Patentanmeldung EP-A2 0 205 922 (Henkel) sind fließfähige Perlglanzkonzentrate, die 5 bis 15 Gew.-% acylierte Polyglycole, 1 bis 6 Gew.-% Fettsäuremonoethanolamide und 1 bis 5 Gew.-% nichtionische Emulgatoren enthalten. Gemäß der Lehre der Europäischen Patentschrift EP-B1 0 569 843 (Hoechst) lassen sich nichtionische, fließfähige Perlglanzdispersionen auch erhalten, indem man Mischungen von 5 bis 30 Gew.-% acylierten Polyglycolen und 0,1 bis 20 Gew.-% ausgewählten nichtionischen Tensiden herstellt. Aus der Europäischen Patentanmeldung EP-A2 0 581 193 (Hoechst) sind ferner fließfähige, konservierungsmittelfreie Perlglanzdispersionen bekannt, die acylierte Polyglycolether, Betaine, Aniontenside und Glycerin enthalten. Schließlich wird in der Europäischen Patentanmeldung EP-A1 0 684 302 (Th.Goldschmidt) die Verwendung von Polyglycerinestem als Kristallisationshilfsmittel für die Herstellung von Perlglanzkonzentraten vorgeschlagen.

Trotz der Vielzahl von Mitteln besteht im Markt ein ständiges Bedürfnis nach neuen Perlglanzwachsen, die beispielsweise im Gegensatz zu acylierten Polyglycolen keine Ethylenoxideinheiten aufweisen und sich gegenüber den Produkten des Stands der Technik auch bei verminderter Einsatzmenge durch einen brillanten Glanz auszeichnen, die die Mitverwendung kritischer Inhaltsstoffe wie beispielsweise von Siliconen zulassen, ohne daß die Stabilität der Formulierungen beeinträchtigt wird, gleichzeitig über Estergruppen verfügen, damit eine ausreichende biologische Abbaubarkeit gewährleistet ist und die insbesondere in konzentrierter Form noch leicht beweglich und damit handhabbar sind. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit darin bestanden, neue Perlglanzkonzentrate mit dem geschilderten komplexen Anforderungsprofil zur Verfügung zu stellen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind wäßrige Perlglanzkonzentrate, enthaltend - bezogen auf den nichtwäßrigen Anteil -

- (a) 1 bis 99,1 Gew.-% Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, Wasser und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen,
- (b) 0,1 bis 90 Gew.-% anionische, nichtionische, kationische, ampholytische und/oder zwitterionische Emulgatoren sowie
- (c) 0 bis 40 Gew.-% Polyole,

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die genannten Epoxidringöffnungsprodukte ausgezeichnete perlglänzende Eigenschaften besitzen und sich gegenüber den Produkten des Stands der Technik durch eine höhere Brillanz bei geringerer Einsatzmenge, besondere Feinteiligkeit und Lagerstabilität auszeichnen. Die Perlglanzwachse sind leicht biologisch abbaubar, in konzentrierter Form dünnflüssig und erlauben auch die Einarbeitung von problematischen Inhaltsstoffen wie beispielsweise Siliconen in kosmetische Zubereitungen.

Epoxidringoffnungsprodukte

Bei den Ringöffnungsprodukten handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch säurekatalysierte Umsetzung von endständigen oder innenständigen Olefinepoxiden mit aliphatischen Alkoholen hergestellt werden. Die Reaktionsprodukte folgen vorzugsweise der Formel (I),

in der R¹ und R² für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, mit der Maßgabe, daß die Summe der Kohlenstoffatome von R¹ und R² im Bereich von 10 bis 20 liegt und R³ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder den Rest eines Polyols mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Typische Beispiele sind Ringöffnungsprodukte von α-Dodecenepoxid, α-Hexadecenepoxid, α-Octadecenepoxid, α-Eicosenepoxid, α-Docosenepoxid, i-Dodecenepoxid, i-Hexadecenepoxid, i-Octadecenepoxid, i-Eicosenepoxid und/oder i-Docosenepoxid mit Laurylalkohol, Kokosfettalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Cetearylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Behenylalkohol und/oder Erucylalkohol. Vorzugsweise werden Ringöffnungsprodukte von Hexa- und/oder Octadecenepoxiden mit Fettalkoholen mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen eingesetzt. Werden anstelle der Fettalkohole Polyole für die Ringöffnung eingesetzt, so handelt es sich dabei um die gleichen Stoffe, die auch als Komponente (c) in Betracht kommen und nachfolgend näher erläutert werden. Die Ringöffnung kann auch nur mit Wasser durchgeführt werden.

Die Einsatzmenge der Ringöffnungsprodukte bezogen auf die Konzentrate kann 1 bis 99,9, üblicherweise 5 bis 75, vorzugsweise 10 bis 50 und insbesondere 15 bis 30 Gew.-% betragen.

3

Emulgatoren

Die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate können als Emulgatoren nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen enthalten:

- (b1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe und an Triglyceride;
- (b2) C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (b3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- (b4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- (b5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (b6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester wie z.B. Polyglycerinpolyricinoleat oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- (b7) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (b8) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C_{12/22}-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z.B. Sorbit) sowie Polyglucoside (z.B. Cellulose);
- (b9) Trialkylphosphate;
- (b10) Wollwachsalkohole;
- (b11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (b12) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß **DE-PS 11 65**574 sowie
- (b13) Polyalkylenglycole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 20 24 051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

C_{8/18}-Alkylmono- und oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung als oberflächenaktive Stoffe sind beispielsweise aus US 3,839,318, US 3,707,535, US 3,547,828, DE-OS 19 43 689, DE-OS 20 36 472 und DE-A1 30 01 064 sowie EP-A 0 077 167 bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartare Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,Ndimethylammoniumqlycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer Cana-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO3H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren. N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C₁₂₁₈-Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartare Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate können die Emulgatoren in Mengen von 0,1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 10 bis 40 Gew.-% enthalten.

Polyole

Polyole, die im Sinne der Erfindung als Komponente (c) in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propytenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Methyolverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche, mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker wie beispielsweise Glucamin.

Die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate können die Polyole, vorzugsweise Glycerin, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht im Bereich von 100 bis 1.0000 in Mengen von 0,1 bis 40, vorzugsweise 0,5 bis 15 und insbesondere 1 bis 5 Gew.-% enthalten.

Herstellverfahren

In einer bevorzugten Ausführungsform, die ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist, erfolgt die Herstellung der Perlglanzkonzentrate, indem man eine Mischung aus den Komponenten (a), (b) und (c) herstellt, auf eine Temperatur erwärmt, die 1 bis 30°C oberhalb des Schmelzpunktes der Mischung liegt, mit der erforderlichen Menge Wasser etwa der gleichen Temperatur mischt und anschließend auf Raumtemperatur abkühlt. Ferner ist es möglich, eine konzentrierte wäßrige (Anion-)Tensidpaste vorzulegen, das Perlglanzwachs in der Wärme einzurühren und die Mischung anschließend mit weiterem Wasser auf die gewünschte Konzentration zu verdünnen oder das Vermischen in Gegenwart polymerer hydrophiler Verdickungsmittel, wie etwa Hydroxypropylcellulosen, Xanthan Gum oder Polymeren vom Carbomer-Typ durchzuführen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate eignen sich zur Einstellung einer Trübung in oberflächenaktiven Zubereitungen wie beispielsweise Haarshampoos oder manuellen Geschirrspül-

mitteln. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung getrübter und perlglänzender flüssiger, wäßriger Zubereitungen wasserlöslicher grenzflächenaktiver Stoffe, bei dem man den klaren wäßrigen Zubereitungen bei 0 bis 40°C die Perlglanzkonzentrate in einer Menge von 0,5 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% der Zubereitung zusetzt und unter Rühren darin verteilt.

Tenside

Die oberflächenaktiven Zubereitungen, die in der Regel einen nicht-wäßrigen Anteil im Bereich von 1 bis 50 und vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% aufweisen, können nichtionische, anionische, kationische und/oder amphotere bzw. amphotere Tenside enthalten, deren Anteil an den Mitteln üblicherweise bei etwa 50 bis 99 und vorzugsweise 70 bis 90 Gew.-% beträgt. Typische Beispiele für anlonische Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, \(\alpha\)-Methylestersulfonate, Sulfofetts\(\alpha\) uren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, Alk(en)yloligoglykoside, Fettsäure-N-alkylglucamide. Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeengte Hornologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminestersalze. Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise J.Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54-124 oder J.Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123-217 verwiesen. Die gleichen Tenside können auch unmittelbar zur Herstellung der Perlglanzkonzentrate eingesetzt werden, die anionischen Tenside eignen sich auch als Emulgatoren.

Hilfs- und Zusatzstoffe

Die oberflächenaktiven Zubereitungen, denen die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate zugesetzt werden, können weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie beispielsweise Ölkörper, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Wachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Kationpolymere, Siliconverbindungen, biogene Wirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Konservierungsmittel, Hydrotrope, Solubilisatoren, UV-Adsorber, Farb- und Duftstoffe.

Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C₆-C₂₀-Fettsäuren mit linearen C₆-C₂₀-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₆-C₂₀-Fettalkoholen, Ester von linearen C₆-C₁₈-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, Guerbetcarbonate, Dialkylether und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylceltulose und Hydroxyethylceltulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpymolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingeengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinytpyrrolidon/Vinytimidazol-Polymere wie z.B. Luviquat® (BASF AG, Ludwigshafen/ FRG), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®L, Grünau GmbH), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere wie z.B. Amidomethicone oder Dow Corning, Dow Cor-

ning Co./US, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentrimamin (Cartaretine®, Sandoz/CH), Polyaminopolyamide wie z.B. beschrieben in der FR-A 22 52 840 sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Celanese/US, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Miranol/US.

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methyl-phenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u.a. Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol in Frage. Im Sinne der Erfindung können neben den Ringöffnungsprodukten auch weitere bekannte Periglanzwachse wie insbesondere Mono- und Difettsäureester von Polyalkylenglycolen, Partial- und Triglyceride sowie Ester von Fettalkoholen mit mehrwertigen Carbonsäuren bzw. Hydroxycarbonsäuren eingesetzt werden. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Unter blogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Als Antischuppenmittel können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethion eingesetzt werden. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, Propylenglycol oder Glucose eingesetzt werden. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Welnheim, 1984, S.81-106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

Ein letzter Gegenstand der Erfindung betrifft schließlich die Verwendung der genannten Ringöffnungsprodukte als Perlglanzwachse zur Herstellung von oberflächenaktiven Zubereitungen.

Belspiele

Die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate R1 bis R6 sowie die Vergleichsmischung R7 wurden 14 Tage bei 40°C gelagert und die Viskosität nach der Brookfield-Methode in einem RVT-Viskosimeter (23°C, 10 Upm, Spindel 5) bestimmt. Anschließend wurden wäßrige Haarshampooformulierungen durch Vermischen der Einsatzstoffe bei 20°C zubereitet, die jeweils 2 g der Perlglanzkonzentrate R1 bis R7, 15 g Kokosfettalkohol+2EO-sulfat-Natriumsalz, 3 g Dimethylpolysiloxan, 5 g Kokosalkylglucosid und 1,5 g eines Esterquats (Wasser ad 100 Gew.-%) enthielten. Die Feinteiligkeit der Perlglanzkristalle in den Haarshampoos wurde unter dem Mikroskop visuell auf einer Skala von 1 = sehr feine Kristalle bis 5 = grobe Kristalle beurteilt. Die Beurteilung des Perlglanzes erfolgte ebenfalls auf einer Skala von 1 = brillant bis 5 = stumpf; die Trübung wurde visuell bestimmt und mit (+) = trüb oder (-) = trübungsfrei beurteilt. Die Zusammensetzungen und Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt; alle Mengenangaben verstehen sich als Gew.-%

<u>Tabelle 1</u>
Zusammensetzung und Performance von Periglanzkonzentraten (Wasser ad 100 Gew.-%)

Zusammensetzung	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
Ringöffnungsprodukt aus	25		20	20		•	•
α-Octadecenepoxid + Cetearylalkohol							
Ringöffnungsprodukt aus	-	25	•	-	-	-	•
α-Octadecenepoxid + Stearylalkohol							
Ringöffnungsprodukt aus	-	-	-	-	25	-	•
i-Octadecenepoxid + Stearylalkohol							
Ringöffnungsprodukt aus	-		-	-	-	25	-
α-Hexadecenepoxid + Wasser							
Ethylenglycoldistearat			5	5	•	-	25
Kokosaikohol+4EO	5	5	5		5	5	5
Kokosalkylglucosid	9	9	9	15	9	9	9
Kokosfettsäurebetain	5	5	5	4	5	5	5
Glycerin	5	5	5	5	5	5	5
Viskosität der Konzentrate [mPas]							
- nach 1 d, 40°C	8.200	8.300	7.000	7.800	8.200	8.200	9.500
- nach 14 d, 40°C	7.800	7.900	6.700	7.500	7.900	7.800	7.200
Perigianz in der Formulierung							
- Brillanz	1,5	1,0	1,0	1,0	1,5	1,5	2,0
- Feinteiligkeit	1,5	1,5	1,5	2,0	1,5	1,0	3,0
- Trübung		-	-		-	-	+

Patentansprüche

- 1. Wäßrige Perlglanzkonzentrate, enthaltend bezogen auf den nicht-wäßrigen Anteil -
 - (a) 1 bis 99,9 Gew.-% Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, Wasser und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen,
 - (b) 0,1 bis 90 Gew.-% anionische, nichtionische, kationische, ampholytische und/oder zwitterionische Emulgatoren sowie
 - (c) 0 bis 40 Gew.-% Polyole,

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen.

2. Perigianzkonzentrate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (a) Ringöffnungsprodukte der Formel (I) enthalten,

in der R¹ und R² für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, mit der Maßgabe, daß die Summe der Kohlenstoffatome von R¹ und R² im Bereich von 10 bis 20 liegt und R³ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder den Rest eines Polyols mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

- 3. Periglanzkonzentrate nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (b) Emulgatoren enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von :
 - (b1) Anlagerungsprodukten von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe und an Triglyceride;
 - (b2) C_{12/18}-Fettsāuremono- und -diestern von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
 - (b3) Glycerinmono- und -diestern und Sorbitanmono- und -diestern von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;

(b4) Alkylmono- und -oligoglycosiden mit 8 bis 22 Kohlenstoffatornen im Alkylrest und deren ethoxylierten Analoga;

- (b5) Anlagerungsprodukten von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusõl und/oder gehärtetes Ricinusõl:
- (b6) Polyolestem;
- (b7) Anlagerungsprodukten von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl:
- (b8) Partialestem auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C_{12/22}-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkoholen sowie Polyglucosiden;
- (b9) Trialkylphosphaten;
- (b10) Wollwachsalkoholen;
- (b11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymeren bzw. entsprechenden Derivaten;
- (b12) Mischestern aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkoholen;
- (b13) Polyalkylenglycolen.
- Periglanzkonzentrate nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (b) Emulgatoren vom Typ der anionischen Tenside, zwitterionischen Tenside und/oder Esterguats enthalten.
- Perlglanzkonzentrate nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (c) 0,1 bis 40 Gew.-% Glycerin, 1,2-Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol und/ oder Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht im Bereich von 100 bis 1.000 Dalton enthalten.
- 6. Verfahren zur Herstellung zur Herstellung von Periglanzkonzentraten nach Anspruch 1, dadurch gekennzelchnet, daß man eine Mischung aus den Komponenten (a), (b) und (c) herstellt, auf eine Temperatur erwärmt, die 1 bis 30°C oberhalb des Schmetzpunktes der Mischung liegt, mit der erforderlichen Menge Wasser etwa der gleichen Temperatur mischt und anschließend auf Raumtemperatur abkühlt.

7. Verfahren zur Herstellung getrübter und perlglänzender flüssiger, wäßriger Zubereitungen wasserlöslicher grenzflächenaktiver Stoffe, bei dem man den klaren wäßrigen Zubereitungen bei 0 bis 40°C Perlglanzkonzentrate nach den Ansprüchen 1 bis 5 in einer Menge von 0,5 bis 40 Gew.-% der Zubereitung zusetzt und unter Rühren darin verteilt.

8. Verwendung von Ringöffnungsprodukten nach den Ansprüchen 1 bis 5 als Perlglanzwachse zur Herstellung von oberflächenaktiven Zubereitungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 97/02825

A. CLAS	SIFICATION OF SUBJECT MATTER						
IPC 6: C11D 7/26, A61K 7/075 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC							
	OS SEARCHED						
Minimum do	cumentation searched (classification system followed by	classification symbols)					
IPC 6:	C11D, A61K	Colon district	- C.Hh				
	Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched						
Electronic dat	ta base consulted during the international search (name of	data base and, where practicable, search to	orms used)				
WPI, CA							
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT						
Category*	Citation of document, with indication, where app	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.				
A	DE 3843572 (HENKEL KGAA), 28 Ju	1-8					
A	DE 4103551 A1 (HENKEL KGAA), 13 (13.08.92)	1-8					
A	DE 4128649 A1 (HENKEL KGAA), 4 (04.03.93), claims 1, 3, 7-	1-8					
		·-					
Forthe	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.					
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance. "It later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention							
"E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is							
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "E" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "E" document member of the same patent family							
Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report							
	05 September 1997 (05.09.97) 08 October 1997 (08.10.97)						
Name and	mailing address of the ISA/	Authorized officer ·					
EUROP	EUROPEAN PATENT OFFICE						
Faccimile 1	No	Telephone No.					

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members

06/08/97

International application No. PCT/EP 97/02825

	atent document i in search repor		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE	3843572	A1.	28/06/90	AU	625976	В	23/07/92
				AU	4666589	A	01/08/90
				CA	2006248	A	23/06/90
				DE	5890367	A	08/04/93
				EP	0376083	A,B	04/07/90
				EP	0449904	A	09/10/91
				ES	2053936	T	01/08/94
				JP	4502636	T	14/05/92
				WO	9007323	A	12/07/90
DE DE	4103551	A1	13/08/92	AT	125149	T	15/08/95
				AU	652027	В	11/08/94
			i	AU	1174492	A	07/09/92
				BR		A	03/05/94
				CA	2103578	A	07/08/92
				DE		D	00/00/00
				EP	0570398	A,B	24/11/93
				ES	2074871	1	16/09/95
				JP	6504781	Ţ	02/06/94
		· 		WO	9213512	A 	20/08/92
DE	4128649	A1	04/03/93	AU	660486		29/06/95
				AU	2437592		05/04/93
				BR	9206415		13/06/95
			•	CA	2116536		18/03/93
				DE	59205777		00/00/00
				EP	0600958	A,B	15/06/94
				ES	2085030	Ţ	16/05/96
				JP	6510053	Ţ	10/11/94
	•			MO	9305008	A ·	18/03/93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern nales Aktenzeichen
PCT/EP 97/02825

A KIAS	A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES							
IPC6: C11D 7/26, A61K 7/075 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK								
	B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)							
IPC6: (C11D, A61K							
Recherte, at	Recherte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen							
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische D	atenbank (Name der Datenbank und evtl.	verwendete Suchbegriffe)					
WPI, C/	4							
	VESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	1						
Kategorie*	Bezeichning der Veröffentlichung, soweit erforde kommenden Teile	rlich unter Angabe der in Betracht	Betr. Anspruch Nr.					
A	DE 3843572 A1 (HENKEL KGAA), 28 (28.06.90)	Juni 1990	1-8					
A	DE 4103551 A1 (HENKEL KGAA), 13 (13.08.92)	1-8						
A	DE 4128649 A1 (HENKEL KGAA), 4 M (04.03.93), Patentansprüche	1-8						
	·							
	re Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von C zu entnehmen.	X Siche Anhang Patentfa	milie.					
)	Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: Spitzer Veröffentlichung, die nech dem interestionsles Anmeldentum oder Prioritätsdatum veröffentlicht werden ist und mit der Anmeldentum oder Prioritätsdatum veröffentlicht werden ist und mit der Anmeldentum oder Prioritätsdatum veröffentlicht werden ist und mit der Anmeldentum oder Prioritätsdatum veröffentlicht werden ist und mit der Anmeldentum oder Prioritätsdatum veröffentlicht werden ist und mit der Anmeldentum oder Prioritätsdatum veröffentlicht werden ist und mit der Anmeldentum oder Prioritätsdatum veröffentlicht werden ist und mit der Anmeldentum oder Prioritätsdatum veröffentlicht werden ist und mit der Anmeldentum oder Prioritätsdatum veröffentlicht werden ist und mit der Anmeldentum oder Prioritätsdatum veröffentlicht werden ist und mit der Anmeldentum oder Prioritätsdatum veröffentlicht werden ist und mit der Anmeldentum oder Prioritätsdatum veröffentlicht werden ist und mit der Anmeldentum oder Prioritätsdatum veröffentlicht werden ist und mit der Anmeldentum oder Prioritätsdatum veröffentlicht werden ist und mit der Anmeldentum oder Prioritätsdatum veröffentlicht werden ist und mit der Anmeldentum oder Prioritätsdatum veröffentlicht werden ist und mit der Anmeldentum oder Prioritätsdatum veröffentlicht werden ist und mit der Anmeldentum veröff							
als beso	A Verorischung, die den ausgeben ist sonnt den international Princips der ihr zugrundelingenden Theorie angegeben ist							
Anmeto	the personancing state of the personal state							
zu tasse: bencht i	"L" Veröffestlichung, die geeignet ist, eines Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsistum einer anderem im Racherchenbericht genemen Veröffentlichung beisgt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie sungeführt). "L" Veröffentlichung von besonderen Bedeutung: die besonspruchte Erfindung kan berocht gut erfinderischen Tätigkeit berobend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung unt einer oder mehreren Veröffentlichung mit einer oder mehreren ve							
"O" Veröffer	"O" Veröffestlichung, die sich auf eine mündliche Offenberung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen beneht ist							
"P" Veröffentlichung, die vor dem interestionalen Anmeidedztum, aber nach dem "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ut beauspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ut								
Datum des	Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 08. 10. 97							
5 Sept								
Nahme und								

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören 06/08/97

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 97/02825

	Im Recherchenbericht angefurtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung	
	DE	3843572 A1	28/06/90	AU	625976	В	23/07/92	
				AU	4666589		01/08/90	
				CA	2006248	A	23/06/90	
				DE	5890367	A	08/04/93	
l				EP	0376083	A,B	04/07/90	
				EP	0449904	A	09/10/91	
ŀ				ES	2053936	T	01/08/94	
Ì				JP	4502636	T	14/05/92	
		•		MO	9007323	A	12/07/90	
	DE	4103551 A1	13/08/92	AT	125149	Τ	15/08/95	
	JL	7200001 112	20, 60, 52	AU	652027		11/08/94	
İ				AU	1174492		07/09/92	
		•		BR	9205543	A	03/05/94	
				CA	2103578	A	07/08/92	
[DE	59202960	D	00/00/00	
1		•		EP	0570398	A,B	24/11/93	
				ES	2074871	T	16/09/95	
l				JP	6504781		02/06/94	
				WO	9213512	A	20/08/92	
	DE	4128649 A1	04/03/93	AU	660486	В	29/06/95	
1				AU	2437592	Α	05/04/93	
				BR	9206415	A	13/06/95	
				CA	2116536	A	18/03/93	
				DE	59205777		00/00/00	
į .				EP	0600958	A,B	15/06/94	
l				ES	2085030		16/05/96	
i				JP	6510053		10/11/94	
				WO	9305008	A	18/03/93	